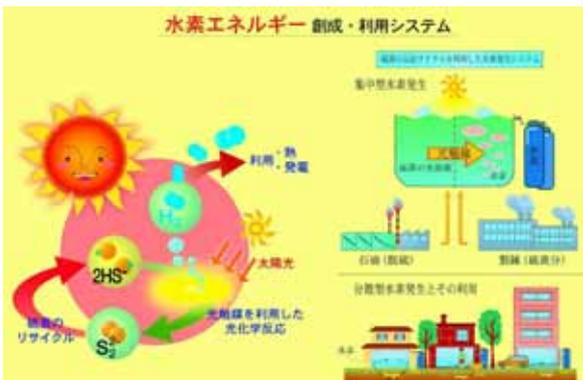


## 平成 16 年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究状況報告書

ふりがな		とうじ かずゆき					
研究代表者氏名		田路 和幸		所属研究機関・部局・職		東北大学・大学院環境科学研究科・教授	
研究課題名	和文	水とイオウ資源を利用した太陽エネルギー変換システムの構築					
	英文	Novel Solar Energy Conversion System Using Water and Sulfur					
研究経費	平成14年度	平成15年度	平成16年度	平成17年度	平成18年度	総合計	
16年度以降は内約額 金額単位：千円	26,100	20,100	16,500	10,300	10,300	83,300	
研究組織（研究代表者及び研究分担者）							
氏名	所属研究機関・部局・職	現在の専門	役割分担（研究実施計画に対する分担事項）				
田路 和幸	東北大学・大学院環境科学研究科・教授	物質科学	研究計画の基本構想および研究計画の立案				
バラチャンドラン ジャヤデワン	東北大学・大学院環境科学研究科・助教授	物質科学	光触媒の調製および光反応実験				
篠田 弘造	東北大学・大学院環境科学研究科・講師	物質科学	光触媒による光反応実験および量子効率の測定				
井上 千弘	東北大学・大学院環境科学研究科・助教授	微生物工学	微生物反応実験による硫化水素の再生実験				
山崎 伸道	東北大学・大学院環境科学研究科・教授	水熱化学	熱化学反応実験硫化水素の再生実験				
中村 崇	東北大学・多元物質科学研究所・教授	リサイクル工学	有用資源化システムのプロセス設計と実験				
粕谷 厚生	東北大学・学際科学国際高等研究センター・教授	応用物理学	新型光触媒の開発と評価				
村松 淳司	東北大学・多元物質科学研究所・教授	触媒化学	光触媒の開発と光反応プロセスの実験的解明				
松本 高利	東北大学・多元物質科学研究所・助手	計算機化学	光触媒反応プロセスの理論的解明				
当初の研究目的（交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。）							
<p>太陽エネルギーを利用した水からの水素製造は人類が描いている一つの夢である。過去 30 年以上に渡り、直接水を分解し水素を生成する光触媒が検討されているが、未だ達成されていない。我々は、ストラティブアイド CdS 光触媒の開発により太陽光で H<sub>2</sub>S を分解し、約 8 リットル/m<sup>2</sup>・h という世界に類を見ない高効率での水素生成を得た。本研究で明らかにしようとする点は、光反応後生じたイオウを水と反応させ原料の H<sub>2</sub>S を再合成できるような反応系の可能性を見極めることである。この H<sub>2</sub>S リサイクルにより、結果的に太陽エネルギーを利用した水からの水素製造システムが完成させる。この太陽エネルギー変換を達成するため、以下の課題を設けた。</p>							
<p><b>(1) ストラティブアイド CdS 光触媒のさらなる量子効率向上と他の金属硫化物へのストラティブアイド構造の適用</b> 本研究では、光触媒表面での電子授受機構の解明ならびに異種硫化物の複合化により、現在のエネルギー変換効率 15% を実用化レベルである 30% まで引き上げることを目指す。</p>							
<p><b>(2) イオウおよびアルカリ資源サイクルの構築（生成した S<sub>2</sub><sup>(2-)</sup> イオンと水との反応による H<sub>2</sub>S の生成）</b> 本研究では、イオウ還元細菌を利用して光触媒反応における副生成物を H<sub>2</sub>S に還元する。また、地下深部の高温・高圧・還元雰囲気における水熱反応の利用により、S<sub>2</sub><sup>(2-)</sup> から H<sub>2</sub>S を合成することも可能と考えられる。</p>							
<p><b>(3) イオウ利用のシステムの構築（S<sub>2</sub><sup>(2-)</sup> イオンの活用による有用資源の回収と環境修復システム）</b> 本研究では、副生成物の S<sub>2</sub><sup>(2-)</sup> イオンを利用し、排水中に溶け込んだ重金属イオンを硫化物として回収し、資源リサイクルを行いながら H<sub>2</sub>S に変換することを検討する。</p>							
<p style="text-align: center;"><b>水素エネルギー創成・利用システム</b></p> 							

これまでの研究経過（研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。）

平成14年度、15年度において、図に示すイオウの循環システムを構築するため、以下の研究目的に挙げた項目について研究を行い興味深い結果が得られた。

(1) ストラティファイドCdS光触媒のさらなる量子効率の向上と他の金属硫化物へのストラティファイド構造の適用

本研究項目では、光触媒の改良、太陽エネルギーをさらに有効に利用するための触媒の探索、そして、太陽光を利用するためのシステム技術の開発（触媒の大量合成法の確立と薄膜化技術（微粒子触媒の基板上への塗布技術）の開発、そして、光反応効率を向上するための反応メカニズムの解明を行った。

本研究項目で行った研究を以下に示す。

1. CdSストラティファイド光触媒に於いては、触媒活性およびその寿命について、基礎的な研究は、ほぼ終了した。そこで、太陽光を用い、実際の利用システムに近い形で触媒評価を行うための装置を設計製作した。この装置を製作するため、触媒の大量合成技術の確立および、光触媒の塗布化技術の開発を行った。その結果、表記装置を用いて、平均3リットル/㎡・hの水素生成を達成した。この値は、実験室内での値に比べ劣る値である。これは、塗布に用いるバインダーの影響や塗布化状態が影響しているものと考えられるため、後半の研究期間で検討と改良を行う。
2. 新型光触媒の開発においては、CdSeという、フラーレン以外で始めて、かご型構造を有する安定な微粒子を発見した。本研究の成果は、雑誌NATURE MATERIALSに掲載された。今後、この微粒子の光触媒特性等を検討する予定である。
3. 触媒活性を決定する大きな要因として、光触媒が生成した電子を効率的に水素イオンに受け渡すためには、白金ナノ微粒子が必要である。そこで、これまで触媒を塩化白金酸溶液中で光還元して担持を行っていたが、本研究では、数ナノメートルの白金、および白金合金微粒子を独立に合成する技術を開発した。今後、このようにして合成した微粒子を光触媒に担持し、光触媒活性に関する研究を行う。
4. 光触媒を用いて水素エネルギーを作るためには、大量の光触媒が必要となる。本光触媒は、白金を担持して活性を向上させているため、触媒コストが実用上の課題となる。そこで、カーボンナノチューブの金属的特性を利用し、カーボンナノチューブに光触媒を付着させた触媒の開発を行った。その結果、量子効率は、1桁程度低いものの、カーボンナノチューブが、貴金属に粒子の代わりに利用できることが判明した。

(2) イオウおよびアルカリ資源リサイクルの構築（生成した $S_2^{2-}$ イオンと水との反応による $H_2S$ の生成）

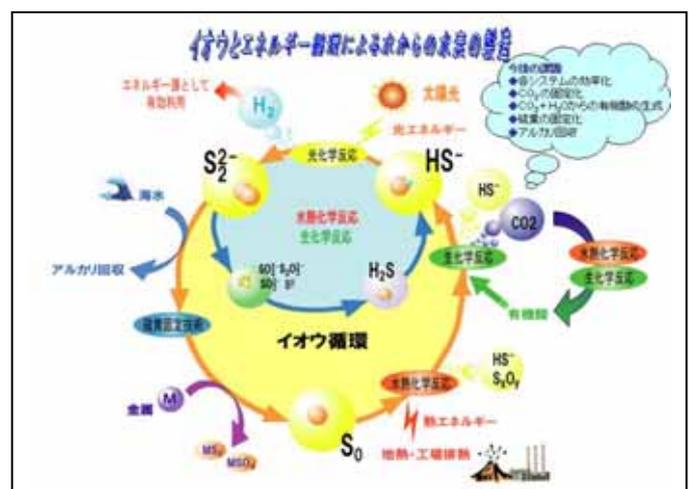
本研究項目は、太陽光の光化学反応で生成した硫黄を水と反応させて硫化水素を再生することを目的としている。本研究では、再生ルートを

1. 火山地帯で起こっているイオウと熱水との反応を実験室で実現するため、平成14年度より研究を開始した。平成14年度は、バッチ式のオートクレーブを利用して、様々な反応条件のテストを行い、イオウと熱水反応による硫化水素の生成を確認した。平成15年度は、イオウと水に対して、温度、pH、還元剤としての有機物等の混合比を変化させ、イオウの反応効率として約70%を達成した。そこで、実際のシステムに組み込むため、流通式の反応装置の設計製作を行った。平成16年度は、本装置の性能試験さらに(1)で製作した装置と融合させてシステムとしての基礎的データを得る予定である。
2. もう一つのルートは、環境問題を引き起こしている硫酸還元菌を利用して、副生成物であるイオウと水および有機廃棄物を用いた硫化水素の再生である。本方法は、環境問題を引き起こしている細菌を培養する必要があるが、これまで硫化水素の価値を見出せなかったために、このような研究は全く無く、そのため、平成14年度より現在まで、硫酸還元菌を温泉地域、廃棄物処理場土壌、地熱発電所土壌等から採取し、単離および培養を行い、様々な硫酸還元菌の分類とそれらの生体特性、さらに硫化水素の生成能力を評価した。その結果、地熱発電所土壌より採取した硫酸還元菌が、現状では最も効率的に増殖および硫化水素の発生を行うことが判明した。今後、さらなる硫酸還元菌の探索を行いながら、現状で最も良好な結果が得られている硫酸還元菌について培養を行い、平成16年度中には、(1)の項目で作製した太陽エネルギーを用いた水素製造装置に適応できる程度まで培養を行い、光化学反応で生成した副生成のイオウクラスターを硫化水素の再生する予定である。

(3) イオウ利用のシステムの構築（ $S_2^{2-}$ イオウの活用による有用資源の回収と環境修復システム）

金属含有廃棄物と石油などの含硫黄化合物とを反応させて、硫黄および金属を安定な金属硫化物として固定して回収する方法および硫黄を含有した新しい光触媒の調製法について研究を行った。

1. 鉄スラッジ等の廃棄物を対象に、石油中の硫黄化合物としてチオフェンとの反応性、副生物の生成について、熱力学的検討および熱重量分析により解析した。熱力学計算ソフトMALT2によるthiopheneとFeとの主生成物は $CH_4$ 、C、FeSであり、高温において $CH_4$ の熱分解により $H_2$ 、Cの増加が見られた。また、thiopheneとFeO(OH)の場合、FeO(OH)は自身の酸素が反応に関与するため、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ や酸化物を生成し、とくに高温になるにしたがってCOの生成量が増加することがわかった。しかし低温から硫化物（ $FeS_2$ あるいは $FeS$ ）を生成すること、高温でメタンの分解によって水素が生成することについてはFeの場合と同様であった。
2. 紫外線応答型光機能酸化物について、酸素の一部をイオウに置換し、部分硫化することにより可視光域においても応答できる光機能素材の開発を行った。ここでは、 $TiO_2$ や $SrTiO_3$ 、 $BaTiO_3$ のナノ粒子を用いて、硫化二硫化炭素による硫化を試みた。調製した試料を評価した結果、酸化物、複合酸化物を二硫化炭素により、500以下の低温において硫化処理することにより、母相の酸素の一部を硫黄に置換し、部分硫化酸化物をでき、これらの部分硫化型素材が、可視光域に機能性を有することが判明した。平成16年度からは、光反応により生成したイオウクラスターについて、上記の適用、さらに新しいイオウ利用法について研究を進める予定である。



特記事項（これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。）

(1) ストラティファイドCdS光触媒のさらなる量子効率の向上と他の金属硫化物へのストラティファイド構造の適用

特記事項1（光触媒を目指した、新型クラスター半導体ナノ微粒子の発見）

本研究項目では、ストラティファイド光触媒の量子効率の向上および新規金属硫化物の探索の中で、1 nmサイズでかつマジックナンバーを有するCdSe半導体クラスター(図1)の調製に成功した。このクラスターは、フラーレン以外で始めて安定な籠型構造を有することが、質量分析、透過電子顕微鏡観察、EXAF、そして理論計算から明らかになり、雑誌NATURE MATERIALSの掲載された。この物質は、光触媒としての能力も保持しているため、今後は、本クラスターの大量合成ならびに、その光エネルギー変換に向けた詳細な物性測定を行うことにしている。

特記事項2（太陽光による水素製造のための、反応効率および寿命測定装置の完成）

ストラティファイドCdS光触媒においては、その大量合成を確立した。そして、大量合成した試料の基板上への塗布化の技術を開発し、さらに実条件での寿命測定装置、図2の製作を行った。その装置を用いて太陽光を用いて水素発生を行うデモンストレーションを行った。その水素の発生の様子は、読売新聞、日経新聞、河北新報、下水道新聞の他、NHK、宮城テレビ、東北放送、青森放送などで紹介された。このように、平成14年度、15年度の研究成果により、本研究の目指す、太陽光を利用しクリーンエネルギーである水素が、まさに製造できるという段階まで到達した。

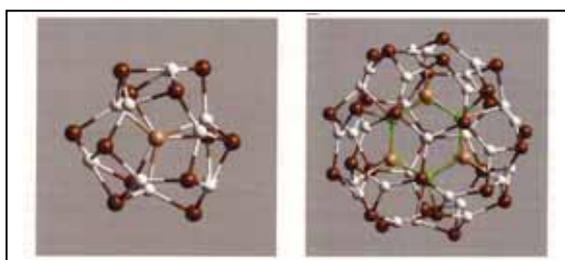


図 1



図 2

(2) イオウおよびアルカリ資源リサイクルの構築（生成した $S_2^{2-}$ イオンと水との反応による $H_2S$ の生成）

本研究項目は、太陽光の光化学反応で生成した硫黄を水と反応させて硫化水素を再生することを目的としている。

特記事項3（水熱化学反応を利用した流通式イオウ 水反応装置の完成）

本研究では、硫化水素の再生ルートを火山地帯で起こっているイオウと熱水との反応を実験室で実現する。そのため、実際のシステムに組み込むため、図3に示す流通式の反応装置の設計製作を行った。この装置の完成により、本研究の最大の課題である副生成物のイオウクラスターと水を熱エネルギーにより反応させ、硫化水素を再生するための問題点を詳細に検討することができるようになった。この研究の成果により、硫化水素を介在させながら、水からの水素製造が可能であることが判明した。

特記事項4（ポリ硫化物イオンを還元する硫酸還元菌を発見）

本研究の目的は、硫酸還元菌を利用して、副生成物であるイオウと水および有機廃棄物を用いた硫化水素の再生である。硫酸還元菌は、本来 $SO_x$ イオンからの還元を主に行うが、本研究に利用するためには、 $(S_2^{2-})$ イオンから直接還元できる硫酸還元菌を利用するのが効率的である。そこで、10種類以上の硫酸還元菌を単離し、図4に示す装置により増殖を行った結果、増殖が著しい細菌を発見した。これにより、イオウと水の反応による硫化水素の再生に対して、硫酸還元菌の利用が可能であることが判明した。



図 3



図 4

研究成果の発表状況 (この研究費による成果の発表に限り、学術誌等に発表した論文(発表予定のものを記入することも可能。)の全著者名、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)、及び国際会議、学会等における発表状況について記入してください。)

**(研究項目1) ストラティファイドCdS光触媒のさらなる量子効率の向上と他の金属硫化物へのストラティファイド構造の適用**

- ・ 荒井 健男、田路 和幸  
ナノテクノロジーを利用したストラティファイド光触媒の調製、  
ナノ学会会報、**1(2)**, 81-88 (2003).
- ・ 荒井 健男、松本 高利、篠田 弘造、田路和幸  
下水処理場で発生する硫化水素を利用した水素製造、  
水素エネルギーシステム、**28**, 8-14 (2003).
- ・ 荒井 健男、咲間 修平、佐藤 義倫、篠田 弘造、バラチャンドラン ジャヤデワン、田路 和幸  
ストラティファイド素材と太陽光を利用した新しい水素製造システムの展望  
資源と素材、**119**(12), 713-720 (2003)
- ・ B. Jeyadevan, K. Urakawa, A. Hobo, N. Chinnasamy, K. Shinoda, K. Tohji, D. D. Djayaprawira, M. Tsunoda, and M. Takahashi,  
Direct Synthesis of fct-FePt Nanoparticles by Chemical Route  
Japanese Journal of Applied Physics, **42**, L350-L352 (2003).
- ・ B. Jeyadevan, A. Hobo, K. Urakawa, C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, and K. Tohji  
Towards Direct Synthesis of fct-FePt Particles by Chemical Route  
J. Appl. Phys., **93**, 7574-7576 (2003).
- ・ C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, and K. Tohji,  
Polyol Process Derived CoPt Nanoparticles: Structural and Magnetic Properties  
J. Appl. Phys., **93**, 7583-7585 (2003).
- ・ H. Ye, Q. Zhang, F. Saito, B. Jeyadevan, M. Tsunoda, K. Tohji,  
Method for the synthesis of CrO<sub>2</sub> at ambient pressure and temperature,  
J. Appl. Phys. **93**, 6856-6858 (2003).
- ・ C. N. Chinnasamy, M. Senoue, B. Jeyadevan, Oscar Perales-Perez, K. Shinoda, and K. Tohji  
Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio  
Journal of Colloid and Interface Science **263**, 80-83 (2003)
- ・ C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, K. Shinoda, and K. Tohji, D. J. Djayaprawira, M. Takahashi, R. Justin Joseyphus and A. Narayanasamy,  
Unusually high coercivity and critical single-domain size of nearly monodispersed CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles  
Appl. Phys Lett. **83**, 2862 (2003).
- ・ T. Arai, Y. Sato, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji  
.Stratified Materials Synthesized in the Liquid Phase,  
Morphology-Controlled Materials, Waseda and Muramatsu (eds), 65-84(2003).
- ・ G. milczarek, A. Kasuya, S. Mamykin, T. Arai, K. shinoda, K. Tohji  
Optimization of a two-compartment photoelectrochemical cell for solar hydrogen production;  
Hydrogen Energy, **28**, 919-926 (2003).
- ・ Y.sato, B.jeyadevan, R.hatakeyama, A.Kasuya, K.Tohji,  
Electronic prpperties of radial single-walled carbon nanotubes,  
Chem. Phys. Lett., **385**, 323-328 (2004).
- ・ A. Kasuya, R. Sivamohan, Y. Barnakov, I.Dmitruk, T.Nirasawa, V.Romanyuk, V.kumar, S.Mamykin, K.Tohji, B. Jeyadevan, K. shinoda, T. Kudo,  
O. Terasaki, Z. Liu, R. Belosludov, V. Sundararajan, Y. kawazoe,  
Ultra-stable nanoparticles of CdSe revealed from mass spectroscopy,  
Nature Material, **3**, 99-102 (2004).

**(研究項目2) イオウおよびアルカリ資源リサイクルの構築 (生成したS<sub>2</sub><sup>(2-)</sup>イオンと水との反応によるH<sub>2</sub>Sの生成)**

- ・ 須藤孝一、高橋唯、井上千弘、千田信、  
硫酸還元菌によるポリ硫化物からの硫化水素の生成、  
硫酸と工業、**56**, 83-85,(2003).
- ・ Yui Takahashi, Koichi Suto, Chihiro Inoue, Tadashi Chida,  
Regeneration of hydrogen sulfide using sulfate reducing bacteria for photocatalytic hydrogen generation,  
International Biohydrometallurgy symposium abstracts, IBS 2003.Greece.
- ・ 須藤孝一、高橋唯、井上千弘、千田信  
硫酸還元菌によるイオウ化合物の還元反応  
資源・素材学会、**C5-5**, (2002)
- ・ 高橋唯、須藤孝一、井上千弘、千田信  
硫酸還元菌によるポリ硫化物からの硫化水素の生成、  
資源・素材学会、**2505** (2003).
- ・ 高橋唯、須藤孝一、井上千弘、千田信  
ポリ硫化物還元能力を有する硫酸還元菌の単離および特性評価、  
資源・素材学会、**2603** (2004).
- ・ Lin Hongfei, Nakamichi Yamasaki,  
Preparation of H<sub>2</sub>S by Hydrothermal Process,  
資源・素材学会、**2801**,(2004).
- ・ L. Hongfei, K. Tohji, N. Tsuchiya, Y. Oda, N. Yamasaki,  
The redox reaction behavior of sulfur in the hydrothermal process,  
Seven International Symposium on hydrothermal Reactions, Changchun, China, 225-231 (2003).

**(研究項目3) イオウ利用のシステムの構築 (S<sub>2</sub><sup>(2-)</sup>イオンの活用による有用資源の回収と環境修復システム)**

- ・ Takahiro Nakamura, Mitugu Arata, Hideyuki Takahashi, Katsutoshi Yamamoto, Nobuaki Sato, Atsushi Muramatsu, Eiichiro Matsubara,  
Partial Sulfurization of Laser-ablated Titanium Oxide Film for Improvement in Photocatalytic Property,  
Materials Transaction, **44**, 685-687 (2003).
- ・ Jhon Cuya, Nobuaki Sato, Katsutoshi Yamamoto, Nobuaki Sato, Atsushi Muramatsu,  
Thermogravimetric Study of the Sulfurization of TiO<sub>2</sub> using CS<sub>2</sub>,  
Metallurgical and Materials Processing, **1**, 595-601 (2003).
- ・ Jhon Cuya, Nobuaki Sato, Katsutoshi Yamamoto, Atsushi Muramatsu, Koya Aoki, Yasunori Taga,  
Thermogravimetric study of the sulfurization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles using CS<sub>2</sub> and the decomposition of their sulfurized product,  
Thermochimica Acta, **410**, 27-34 (2004).